

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/027502 A1

(51) 国際特許分類⁷: G02F 1/1339,
C08G 59/17, 59/40, C09K 3/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011973

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 19 日 (19.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-273452 2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮脇 孝久 (MIYAWAKI, Takahisa) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 水田 康司 (MIZUTA, Yasushi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 竹内 文人 (TAKEUCHI, Fumito) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 伊藤 健司 (ITO, Kenji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 北村 正 (KITAMURA, Tadashi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 朝倉 弘幸 (ASAKURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内

Chiba (JP). 八城 賢一 (YASHIRO, Kenichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 永田 桂 (NAGATA, Kei) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都 品川区 西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEALING COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAYS AND PROCESS FOR PRODUCTION OF LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANELS

(54) 発明の名称: 液晶シール剤組成物及びそれを用いた液晶表示パネルの製造方法

(57) Abstract: The sealing composition for liquid crystal displays according to the invention is characterized by consisting of a one-pack type photo- and thermo-setting resin composition comprising (1) a solid epoxy resin having a softening point of 40°C or above as determined by ring and ball method, (2) an acrylate ester monomer and/or a methacrylate ester monomer or an oligomer thereof, (3) a thermoplastic polymer obtained by copolymerizing an acrylate ester monomer and/or a methacrylate ester monomer with a monomer copolymerizable therewith and having a softening point of 50 to 120°C as determined by ring and ball method, (4) a photoradical polymerization initiator, and (5) a latent epoxy curing agent. The photo- and thermo-setting sealing composition for liquid crystal displays is applicable to the dispenser method, can give a cured product having excellent characteristics through photosetting in the first step, and permits the formation of stable cell gaps. Further, the sealing composition is inhibited from polluting liquid crystal in thermosetting in the second step and attains excellent setting properties in the shaded areas and high adhesion reliability.

[続葉有]

WO 2004/027502 A1



(57) 要約:

本発明の液晶シール剤組成物は、（１）環球法による軟化点温度が 40℃以上の固形エポキシ樹脂と、（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーと、（３）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマー、及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させて得られる、環球法による軟化点温度が 50～120℃である熱可塑性ポリマーと、（４）光ラジカル重合開始剤と、（５）潜在性エポキシ硬化剤とを含む１液型の光及び熱併用硬化性樹脂組成物であることを特徴としている。

本発明によれば、液晶滴下工法に適用可能で、特に、第一段階の光硬化後の硬化物特性に優れ、セルギャップ形成後のセルギャップが安定で、第二段階の熱硬化工程の際に液晶への汚染が抑制され、しかも遮光エリアの硬化性に優れ、かつ接着信頼性に優れた、光及び熱併用硬化性液晶シール剤組成物を提供することが可能になった。

明 細 書

液晶シール剤組成物及びそれを用いた液晶表示パネルの製造方法

技術分野

- 5 本発明は、液晶シール剤組成物に関し、さらに詳細には液晶滴下工法用液晶シール剤組成物、それを用いた液晶表示パネルの製造方法、液晶表示パネルに関する。

背景技術

- 10 近年、携帯電話をはじめ各種機器の表示パネルとして軽量、高精細の特徴を有した液晶表示パネルが広く使用されるようになってきている。このような液晶表示パネルの製造方法としては、エポキシ樹脂を主体とする熱硬化性のシール剤組成物を液晶表示用のガラス基板に塗布して、プレキュア処理を行った後、対向基板を貼り合わせて加熱圧縮接着し、液晶封入用セルを形成
15 した後、真空中で液晶を注入し、注入後に液晶注入口を封孔するといった方法が従来から広く行われてきた。

- しかしながら、上述の液晶表示パネルの製造方法では、熱硬化の際の熱歪に起因してセルギャップのバラツキが生じやすく、さらに液晶注入工程に時間を要するため、製造工程時間を短縮し、高精細な小型液晶表示パネルや大
20 型液晶表示パネルの生産性を向上させることが困難となっていた。

- これらの問題点を解決する方法として、従来、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを主成分とする光硬化型のアクリル系液晶シール剤、光硬化型のエポキシ系液晶シール剤、ビスフェノール型エポキシ樹脂の部分アクリル化物又は部分メタクリル化物を主成分とする光硬化と熱硬化とを併用
25 する液晶シール剤などを使用することが提案されている。

さらに、これらのうち、光及び熱併用硬化型液晶シール剤に関連して、該シール剤を、電極パターン及び配向膜の施された基板上に真空下で塗布し、さらに該シール剤が塗布された基板、又は対となる基板に液晶を滴下し、液晶滴下後に対向基板を貼り合わせて、第一段階として紫外線照射等により光硬化を行うことで基板の速やかな固定つまりセルギャップ形成を行い、第二段階として圧締治具フリーによる熱硬化によりシール剤を完全硬化させることで、液晶表示パネルを製造する方法が提案されている。例えば、特開平 9-5759 号公報に液晶滴下工法なる手段として開示されている。

この液晶滴下工法に用いられる液晶シール剤組成物に求められる特性としては、光硬化後のギャップ形成特性が挙げられる。第一段階である光硬化後のギャップ形成が不十分であると、対向基板との合わせずれが生じたり、続く第二段階の熱硬化工程の際に硬化前の熱硬化性成分（たとえばエポキシ樹脂等）の染み出しによって液晶への汚染が生じたりする。特に後者については、得られる液晶表示パネルの性能に重大な影響を及ぼすため問題視されている。さらに、配線部の遮光エリアに対する硬化性の向上も要求される。

特開平 2001-133794 号公報には、液晶の比抵抗の低下量、液晶の相転移点の変化量に関して値を規定した、光硬化成分と熱硬化成分と光硬化剤とを含有する液晶滴下工法用液晶シール剤組成物が開示されている。しかし、該シール剤組成物の光硬化後のギャップ形成特性、配線部の遮光エリアに対する硬化性については記載されておらず、得られる液晶表示パネルの信頼性が必ずしも充分とは言えなかった。

さらに、液晶シール剤組成物には、本来、高温高湿下に長時間放置した場合の接着信頼性、液晶の電気光学特性の維持、液晶の配向乱れを起こさないなどの性能も要求される。

したがって、本発明は、液晶滴下工法に好適に適用でき、第一硬化段階で

ある光硬化後の硬化物特性に優れ、さらに配線部の遮光エリアに対する硬化性にも優れる液晶シール剤組成物を提供することを目的としている。具体的には、光硬化によるセルギャップ形成後のセルギャップ安定性に優れ、第二段階である熱硬化工程の際の液晶に対する汚染を抑制でき、かつ接着信頼性に優れた、1液型の光及び熱併用硬化性液晶シール剤組成物を提供することを目的としている。さらに、本発明は、前記液晶シール剤組成物を用いた液晶滴下工法による液晶表示パネルの製造方法および液晶表示パネルを提供することを目的としている。

10 発明の開示

本発明者らは上記問題を解決するため、鋭意検討した結果、下記の1液型の光及び熱併用硬化性樹脂組成物であれば、上記問題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の液晶シール剤組成物は、

- 15 (1) 環球法による軟化点温度が40℃以上の固形エポキシ樹脂と、
- (2) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーと、
- (3) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマー、及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させて得られる、環球法による軟化点温度が50～120℃である熱可塑性ポリマーと、
- 20 (4) 光ラジカル重合開始剤と、
- (5) 潜在性エポキシ硬化剤とを

含む1液型の光及び熱併用硬化性樹脂組成物であることを特徴としている。

なお、本明細書中、軟化点温度とは、JISK2207に準拠し環球法により測定したものをいう。

25

さらに、本発明では、(6) エポキシ樹脂と、1分子内に少なくとも一つのメタクリロイル基又はアクリロイル基と少なくとも一つのカルボキシル基とを併せ持った化合物とを反応させて得られる部分エステル化エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

- 5 また、本発明では、前記(1) 固形エポキシ樹脂の数平均分子量は、500～2000の範囲にあることが望ましい。

さらに、前記(1) 固形エポキシ樹脂は、液晶シール剤組成物100重量部中に5～40重量部の量で含有されていることが好ましい。

- 10 また、本発明では、前記(2) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーの数平均分子量は250～2000の範囲にあり、かつ、これらのF e d o r sの理論溶解度パラメータ(s p 値)は10.0～13.0(c a l / c m³)^{1/2}の範囲にあることが望ましい。

- 15 さらに、本発明の液晶シール剤組成物には、前記(1) 固形エポキシ樹脂は、(2) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマー100重量部に対して、20重量部以上200重量部未満の量で含有されていることが好ましい。

- 20 また、前記(3) 熱可塑性ポリマーの平均粒径は0.05～5μmであることが望ましい。なお、本明細書中、平均粒径とは、コールターカウンター法による質量基準の粒度分布から求めたモード径を意味する。

- 25 さらに、前記(3) 熱可塑性ポリマーは、コアシェル構造を有する略球状粒子であり、かつ、前記コアシェル構造を形成するコア層がアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマー及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させて得られるエラストマーからなることが好ましい。

なお、前記（３）熱可塑性ポリマーは、液晶シール剤組成物１００重量部中に２～４０重量部の量で含有されていることが好ましい。

本発明では、前記（５）潜在性エポキシ硬化剤は、アミン系潜在性硬化剤であって、かつ、その融点または環球法による軟化点温度が１００℃以上であることが好ましい。

また、本発明の液晶シール剤組成物には、前記（１）固形エポキシ樹脂と、（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーとが合計で、前記（６）部分エステル化エポキシ樹脂１００重量部に対して、１６０～８００重量部の量で含有されていることが好ましい。

さらに、本発明の液晶シール剤組成物は、
（ａ）１０００～３０００ｍＪの光を照射して硬化させたときのガラス転移温度（ T_g ）（１００ μ m厚硬化体を使用し、昇温速度５℃／分、周波数１０Hzの引張りモードによる動的粘弾性から求めた）が７０～１２０℃であって、
（ｂ）１１０～１４０℃で１時間、熱硬化させたときの硬化体のゲル分率（１００ μ m厚硬化体１gを使用し、メタノールにより３時間ソックスレー抽出して求めた）が７５重量％以上であることが望ましい。

本発明の液晶表示パネルの製造方法は、液晶滴下工法において、前記液晶シール剤組成物を用いて、光硬化を行った後、熱硬化を行うことを特徴としている。

また、本発明の液晶表示パネルは、上記液晶表示パネルの製造方法によって製造されたことを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に使用する液晶シール剤組成物に関して詳細に説明する。

本発明に係る液晶シール剤組成物とは、具体的には、(1) 環球法による軟化点温度が40℃以上の固形エポキシ樹脂、(2) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマー、(3) アクリル酸エステルモノマー及び／またはメタクリル酸エステルモノマー及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させて得られる軟化点温度が50～120℃である熱可塑性ポリマー、(4) 光ラジカル重合開始剤、(5) 潜在性エポキシ硬化剤を含有し、さらに(6) エポキシ樹脂と、1分子内に少なくとも一つのアクリロイル基又はメタクリロイル基と少なくとも一つ以上のカルボキシル基とを併せ持った化合物とを反応させて得られる部分エステル化エポキシ樹脂、(7) 充填剤、(8) その他の添加剤からなるものである。まず、これらの各構成成分について具体的に説明する。

< (1) 環球法による軟化点温度が40℃以上の固形エポキシ樹脂 >

本発明に用いられる(1) 環球法による軟化点温度が40℃以上の固形エポキシ樹脂は、その軟化点温度が40℃以上の固体であれば、エポキシ樹脂の種類には限定されない。該固形エポキシ樹脂の環球法による軟化点温度が40℃以上であると、得られる液晶シール剤組成物の、光硬化後の硬化体のガラス転移温度、及び、熱硬化後の硬化体のゲル分率が高くなるだけでなく、光及び熱併用硬化後の硬化体のガラス転移温度も高くなり好ましい。

また、前記(1) 固形エポキシ樹脂の数平均分子量は500～2000の範囲にあることが好ましい。数平均分子量がこの範囲にあると、該固形エポキシ樹脂の液晶に対する溶解性、拡散性が低く、得られる液晶表示パネルの表示特性が良好であり、また(2) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーに対する相溶性が良好で好ましい。該固形エポキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレンを標準

として測定可能である。該固形エポキシ樹脂としては分子蒸留法などにより高純度化を行ったものを使用することが好ましい。

前記（１）環球法による軟化点温度が40℃以上の固形エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等で代表される芳香族ジオール類及びそれらをエチレングリコール、プロピレングリコール、アルキレングリコール変性したジオール類と、エピクロロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物；フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとから誘導されたノボラック樹脂、ポリアルケニルフェノールやそのコポリマー等で代表されるポリフェノール類と、エピクロロヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物；キシリレンフェノール樹脂のグリシジルエーテル化合物類等が具体的な例として挙げられる。

より具体的には、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一つの樹脂又はその混合物であって、環球法による軟化点が40℃のものであれば好適に使用可能である。

前記（１）固形エポキシ樹脂は、液晶シール剤組成物100重量部中に好ましくは、5～40重量部。より好ましくは、10～30重量部の量で含有されるように用いられる。前記（１）固形エポキシ樹脂の含有量がこの範囲内であると、液晶シール剤組成物の、光硬化後の硬化体のガラス転移温度、及び、熱硬化後の硬化体のゲル分率が高くなるだけでなく、光及び熱併用硬化後の硬化体のガラス転移温度も高くなり好ましい。

また、前記（１）固形エポキシ樹脂は、後述する（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマー１００重量部に対して、２０～２００重量部の量で用いられることが望ましい。成分（２）に対する成分（１）の割合がこの範囲内であると、光硬化後、ならびに、光及び熱硬化後の硬化体のＴｇが高くなる傾向があり好ましい。

（（その他のエポキシ樹脂））

環球法による軟化点温度が４０℃以上である固形エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂も、本発明の液晶シール剤の特性を損なわない範囲で併用可能である。このようなエポキシ樹脂の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリン等で代表される多価アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ等で代表される芳香族ジオール類及びそれらをエチレングリコール、プロピレングリコール、アルキレングリコール変性したジオール類と、エピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物；アジピン酸、イタコン酸などで代表される脂肪族ジカルボン酸と、エピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエステル化合物；イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等で代表される芳香族ジカルボン酸と、エピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエステル化合物；ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテルエス

テル化合物、芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物、又は脂環式多
価グリシジルエーテル化合物；ポリエチレンジアミン等で代表される脂肪族
ジアミンとエピクロロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルア
ミン化合物；ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミ
ン等で代表される芳香族ジアミンと、エピクロロヒドリンとの反応で得られ
5 た芳香族多価グリシジルアミン化合物；ヒダントインならびにその誘導体と
エピクロロヒドリンとの反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合
物；フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとから誘導されたノボラ
ック樹脂、ポリアルケニルフェノールやそのコポリマー等で代表されるポリ
10 フェノール類と、エピクロロヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価
グリシジルエーテル化合物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイ
ソプレン等のエポキシ化ジエン重合体；3，4-エポキシ-6-メチルシク
ロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカーボネ
ート；ビス（2，3-エポキシシクロペンチル）エーテル；ウレタン変性エ
15 ポキシ樹脂；ポリスルフィド変性エポキシ樹脂；ゴム変性エポキシ樹脂（C
TBN、ATBN等による変性）；ポリアルキレングリコール型エポキシ樹
脂；エーテルエラストマー添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂；シリコン
ゴム変性エポキシ樹脂；アクリル変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

＜（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノ
20 マーあるいはこれらのオリゴマー＞

（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノ
マーあるいはこれらのオリゴマーとしては以下のものが例示される。

ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコ
ール等のジアクリレート及び／又はジメタクリレート；トリス（2-ヒドロ
25 キシエチル）イソシアヌレートのジアクリレート及び／又はジメタクリレー

ト；ネオペンチルグリコール 1 モルに 4 モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジアクリレート及び／又はジメタクリレート；ビスフェノール A 1 モルに 2 モルのエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジアクリレート及び／又はジメタクリレート；トリメチロールプロパン 1 モルに 3 モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオール₃のジ又はトリアクリレート及び／又はジ又はトリメタクリレート；ビスフェノール A 1 モルに 4 モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジアクリレート及び／又はジメタクリレート；トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート及び／又はトリメタクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート及び／又はトリメタクリレート、又はそのオリゴマー；ペンタエリスリトールトリアクリレート及び／又はトリメタクリレート、又はそのオリゴマー；ジペンタエリスリトールのポリアクリレート及び／又はポリメタクリレート；トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート；カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート；カプロラクトン変性トリス（メタクリロキシエチル）イソシアヌレート；アルキル変性ジペンタエリスリトールのポリアクリレート及び／又はポリメタクリレート；カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのポリアクリレート及び／又はポリメタクリレート；ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート及び／又はジメタクリレート；カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート及び／又はジメタクリレート；エチレンオキサイド変性リン酸アクリレート及び／又はジメタクリレート；エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸アクリレート及び／又はジメタクリレート；ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリト

ールのオリゴアクリレート及び／又はオリゴメタクリレート等が挙げられる。

本発明に使用する（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーは、数平均分子量が 250～2000 の範囲にあり、かつ、F e d o r s の理論溶解度パラメータ（s p 値）が 10.0～13.0（cal/cm³）^{1/2} の範囲にあることが好ましい。数平均分子量が、この範囲にあると、（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーの、液晶に対する溶解性、拡散性が低く、得られる液晶表示パネルの表示特性が良好であり、また前記（１）固形エポキシ樹脂に対する相溶性が良好である。

（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーの数平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、ポリスチレンを標準として測定可能である。

溶解度パラメータ（s p 値）の算出方法にはさまざまな手法や計算方法が存在するが、本明細書において用いられる理論溶解度パラメータは F e d o r s が考案した計算法に基づくものである（日本接着学会誌、v o l . 22、n o . 10（1986）（53）（566）など参照）。この計算法では、密度の値を必要としないため、溶解度パラメータを容易に算出することができる。上記 F e d o r s の理論溶解度パラメータ（s p 値）は、以下の式で算出されるものである。

$$(\Sigma \Delta e l / \Sigma \Delta v l)^{1/2}$$

但し、 $\Sigma \Delta e l = (\Delta H - RT)$ 、 $\Sigma \Delta v l$ ：モル容量の和

溶解度パラメータ（s p 値）が上記範囲内にあると、（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーの液晶に対する溶解性が小さく、液晶に対する汚染が抑制され、得

られる液晶表示パネルの表示特性が良好となり好ましい。

また、溶解度パラメータが上記範囲にあると、加熱処理の際に（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーのアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基に対する、

- 5 （５）潜在性エポキシ硬化剤の活性水素による求核付加反応性、つまり加熱による硬化反応性が良好となり、配線部の遮光エリアに対する硬化性が向上するため好ましい。

本発明では（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーとして上述したものを数種類組
10 み合わせて組成物として使用することも可能である。この場合には、これらの組成物全体としての理論溶解度パラメータ（ s_p 値）は、混合される各アクリル酸エステルモノマー、メタクリル酸エステルモノマー、あるいはこれらのオリゴマーのモル分率の和に基づき算出することができる。

なお、（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステル
15 モノマーあるいはこれらのオリゴマーとして、前記組成物を用いる場合にも、該組成物全体の理論溶解度パラメータが $10.0 \sim 13.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲内にあることが好ましい。

数平均分子量が 250 以上で、かつ、F e d o r s の理論溶解度パラメータ（ s_p 値）が $10.0 \sim 13.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲内にある（２）
20 アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーの具体例としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート（数平均分子量：298、 s_p 値：11.1）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（数平均分子量：352、 s_p 値 12.1）等が挙げられる。

25 前記、（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステル

モノマーあるいはこれらのオリゴマーは、水洗法などにより、高純度化を行ったものを使用することが好ましい。

< (3) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマー及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させて得られる軟化点温度

5 が50～120℃である熱可塑性ポリマー>

本発明に使用される、(3) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマー及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させて得られる熱可塑性ポリマーは、その軟化点温度が50～120℃の範囲にあることが好ましく、より好ましくは60～80℃である。該熱可塑性ポリマーの軟化点温度がこの範囲にあると以下の点で有利である。すなわち、得られる液晶シール剤組成物を加熱した際にこの熱可塑性ポリマーが熔融し、この液晶シール剤組成物中に含まれる成分、例えば前記成分(1)の固形エポキシ樹脂、および、前記成分(2)のアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーと相溶する。

10

そして、相溶した熱可塑性ポリマーが膨潤することにより、液晶シール剤組成物の、加熱による硬化前の粘度低下を抑制することができる。そして、液晶への液晶シール剤組成物の成分の染み出し、液晶への成分拡散を抑制することが可能となる。

15

前記熱可塑性ポリマーは、非架橋型、架橋型のいずれであってもよく、さらに架橋型のコア層と非架橋型のシェル層とからなるコアシェル構造を有する複合型であってもよい。

20

また、この熱可塑性ポリマーは、液晶シール剤組成物中で良好な分散性を確保する点からは、平均粒径が通常0.05～5μmであり、好ましくは0.07～3μmの範囲である。

25 このような熱可塑性ポリマーとしては、すでに公知のものを任意に選定し

使用することが可能であるが、具体的には、アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを通常50～99.9重量%、好ましくは60～80重量%の量で、これらと共重合可能なモノマーを通常0.1～50重量%、好ましくは20～40重量%の量で共重合させてエマルションとして得ることができる。

前記アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーとしては、具体的には、たとえば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレートなどの単官能アクリル酸エステルモノマー；

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレートなどの単官能メタクリル酸エステルモノマーが挙げられる。これらのうちでは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートが好ましい。これらは、単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。

前記アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーと共重合可能なモノマーとしては、具体的には、たとえば、アクリルアミド類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの酸モノマー；スチレン、スチレン誘導体などの芳香族ビニル化合物；1,3-ブタジ

エン、1、3-ペンタジエン、イソプレン、1、3-ヘキサジエン、クロロプレンなどの共役ジエン類；ジビニルベンゼン、ジアクリレート類などの多官能モノマーなどが挙げられる。これらは、単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。

- 5 これらのうち、前記熱可塑性ポリマーが非架橋型の場合には、前記アクリルアミド類、前記酸モノマーおよび前記芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーを用いることが好ましい。また、前記熱可塑性ポリマーが、架橋型および複合型の場合には、これらのうち、前記共役ジエン類または前記多官能モノマーのいずれかを必須とし、さらに必要に
- 10 応じて、前記アクリルアミド類、前記酸モノマーおよび前記芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーを使用することができる。

- この熱可塑性ポリマーは、非架橋型、架橋型のいずれであってもよく、さらに架橋型のコア層と非架橋型のシェル層とからなるコアシェル構造を有する複合型であってもよいが、これらのうちでは、複合型のコアシェル構造を
- 15 有する略球状粒子であることが好ましい。

該コアシェル構造を形成するコア層は、前記アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーおよびこれらと共重合可能なモノマーを共重合させて得られるエラストマーからなる。

- 20 すなわち、前記コア層は、アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを通常30～99.9重量%の量で、それと共重合可能なモノマーを通常0.1～70重量%の量で共重合させて得られたエラストマーからなることが好ましい。

- 前記コア層に用いられる、アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーと共重合可能なモノマーとしては、前記共役ジエン
- 25

類または前記多官能モノマーのいずれかを必須とし、さらに必要に応じて、前記アクリルアミド類、前記酸モノマーおよび前記芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーを使用することができる。

なお、この場合、前記シェル層は、前述したアクリル酸エステルモノマー
5 及び／又はメタクリル酸エステルモノマーおよびこれらと共重合可能なモノマーを共重合させてなり、該アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーと共重合可能なモノマーとしては、前記アクリルアミド類、前記酸モノマーおよび前記芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーを用いることが好ましい。

10 このように、前記熱可塑性ポリマーとして、微架橋構造を付与した架橋型のコア層のまわりに、非架橋型のシェル層を設けた、コアシェル構造を有する略球状粒子を用いることにより、さらに前記熱可塑性ポリマーに、液晶シール剤組成物中で応力緩和剤としての役割を果たさせることができる。

また、本発明では、このようにして形成した前記熱可塑性ポリマーの粒子
15 表面を微架橋して使用することが好ましい。前記熱可塑性ポリマーの粒子表面を微架橋する方法としては、前記熱可塑性ポリマーの粒子表面に存在するエポキシ基、カルボキシ基、アミノ基などを金属架橋させて、アイオノマー架橋させる方法が好ましく挙げられる。

このように前記熱可塑性ポリマーの粒子表面に微架橋構造を付与すること
20 により室温下でエポキシ樹脂および溶剤等に容易に溶解しなくなり、貯蔵安定性を向上させることができる。

前記熱可塑性ポリマーは、本発明にかかる液晶シール剤組成物100重量部中に、2～40重量部、好ましくは5～25重量部の量で含有される。前記熱可塑性ポリマーの含有量がこの範囲であると、シール外観が良好で、液
25 晶シール剤組成物の成分の液晶への染み出し、拡散を抑制しまた、樹脂粘度

の上昇を抑え作業性を維持することが可能である。

< (4) 光ラジカル重合開始剤 >

本発明に使用する(4)光ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知の材料を使用することが可能である。具体的には以下のものが挙げられる。具体例としては、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサトン類、 α -アシロキシムエステル類、フェニルグリオキシレート類、ベンジル類、アゾ系化合物、ジフェニルスルフィド系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、有機色素系化合物、鉄-フタロシアニン系化合物等が挙げられる。該光ラジカル重合開始剤は、液晶シール剤組成物100重量部中に、通常0.01～5重量部の量で用いられる。0.01重量部以上の量とすることにより光照射による硬化性を与え、5重量部以下とすることにより、液晶シール剤組成物の塗布安定性が良好で、光硬化の際に均質な硬化体を得ることができる。

< (5) 潜在性エポキシ硬化剤 >

(5) 潜在性エポキシ硬化剤としては、公知のものが使用できるが一液型で粘度安定性が良好な配合物を与えることができる点からは、有機酸ジヒドライド化合物、イミダゾール及びその誘導体、ジシアンジアミド、芳香族アミン等が好ましく挙げられる。これらは単独で用いても組み合わせて使用しても良い。

これらのうち、(5) 潜在性エポキシ硬化剤としては、アミン系潜在性硬化剤であって、かつ、その融点または環球法による軟化点温度が、100℃以上であるものがより好ましい。

アミン系潜在性硬化剤を使用すると、アミン系潜在性硬化剤が有する活性水素の、前記成分(2)の分子内のアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基への熱による求核付加特性が良好となるため、遮光エリアに対する熱硬

化性が向上し、それに伴い、液晶表示パネルの遮光エリア付近の表示特性、信頼性が良好となり好ましい。また、アミン系潜在性硬化剤の融点又は環球法による軟化点温度が、100℃以上であると、室温での粘度安定性を良好に保持でき、スクリーン印刷やディスペンサー塗布により長時間使用することが可能となる。

アミン系潜在性硬化剤であって、かつ、その融点または環球法による軟化点温度が100℃以上である(5)潜在性エポキシ硬化剤の具体例としては、例えば、ジシアンジアミド(融点209℃)等のジシアンジアミド類；アジピン酸ジヒドラジド(融点181℃)、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(融点120℃)等の有機酸ジヒドラジド；2,4-ジアミノ-6-[2'-エチルイミダゾリル-(1')] -エチルトリアジン(融点215℃~225℃)、2-フェニルイミダゾール(融点137~147℃)等のイミダゾール誘導体等が挙げられる。

(5) 潜在性エポキシ硬化剤は、液晶シール剤組成物100重量部中に、通常1~25重量部、好ましくは5~15重量部の量で含有される。この範囲で潜在性エポキシ硬化剤が含まれていると、得られる液晶表示パネルの接着信頼性が発現され、また、液晶シール剤組成物の粘度安定性も維持できる。

本発明に使用される(5)潜在性エポキシ硬化剤は、水洗法、再結晶法などにより、高純度化処理を行ったものを使用することが好ましい。

< (6) エポキシ樹脂と、1分子内に少なくとも一つのアクリロイル基又はメタクリロイル基と少なくとも一つのカルボキシル基とを併せ持った化合物とを反応して得られる部分エステル化エポキシ樹脂 >

エステル化するエポキシ樹脂は特に限定されず、上記記載のエポキシ樹脂を使用することが可能である。これらのエポキシ樹脂を使用してエポキシ基1当量に対して、分子内に少なくとも一つのアクリロイル基又はメタクリロ

イル基と少なくとも一つのカルボキシル基とを併せ持った化合物を、0.4
～0.9当量の塩基性触媒下で反応させることにより前記部分エステル化エ
ポキシ樹脂を得ることができる。

- 分子内に少なくとも一つのアクリロイル基またはメタクリロイル基と少な
くとも一つのカルボキシル基とを併せ持った化合物の具体例としては、アク
5 リル酸、メタクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メ
タクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルヒド
ロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロ
イルオキシプロピルフタル酸、2-メタクリロイルオキシプロピルコハク酸、
10 2-メタクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-アクリロイルオキシエ
チルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイル
オキシエチルヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルマレイン酸、
2-アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-アクリロイルオキシプロピ
ルコハク酸、2-アクリロイルオキシプロピルマレイン酸等が挙げられ、こ
15 れらのうちでは、メタクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、
2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチ
ルヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタ
クリロイルオキシプロピルフタル酸、2-メタクリロイルオキシプロピルコ
ハク酸、2-メタクリロイルオキシプロピルマレイン酸がより好ましい。
- 20 メタクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリ
ロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルヒドロフタ
ル酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオ
キシプロピルフタル酸、2-メタクリロイルオキシプロピルコハク酸、2-
メタクリロイルオキシプロピルマレイン酸のように、分子内に少なくとも一
25 つのメタクリロイル基と少なくとも一つのカルボキシル基を併せ持った化合

物を使用した場合、光硬化後の硬化体のガラス転移温度（ T_g ）が高くなる傾向にあり、ガラス基板の合わせずれが抑制されるのでより好ましい。

これら（６）部分エステル化エポキシ樹脂は、樹脂骨格内にエポキシ基とアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を併せ持っているので、液晶シール剤組成物中の（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマー、及び、（１）環球法による軟化点温度が 40°C 以上の固形エポキシ樹脂との相溶性を向上させることにより、光硬化後の硬化体のガラス転移温度（ T_g ）を上昇させ、かつ、接着信頼性を発現させることが可能となる。

前記（６）部分エステル化エポキシ樹脂は、（６）部分エステル化エポキシ樹脂 100 重量部に対して、（１）環球法による軟化点温度が 40°C 以上の固形エポキシ樹脂と、（２）アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーとの合計量が $160\sim800$ 重量部となるように液晶シール剤組成物中に含まれることがより好ましい。

（６）部分エステル化エポキシ樹脂がこの範囲内の量で含まれていると、光硬化後の硬化体のガラス転移温度（ T_g ）が高く、かつ熱硬化後の硬化体のゲル分率も高くなる傾向にある。

本発明に使用される（６）部分エステル化エポキシ樹脂は、水洗法などにより、高純度化処理を行ったものを使用することが好ましい。

＜（７）充填剤＞

本発明の液晶シール剤組成物には（７）充填剤を配合しても良い。この（７）充填剤としては、通常、電子材料分野で使用可能なものであればいずれでもよい。具体的には、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン

酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等の無機充填剤が挙げられる。また、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、これらを構成するモノマーと該モノマーと共重合可能なモノマーとを共重合させた共重合体（前記（３）熱可塑性ポリマーを除く）等の公知の有機
5 充填剤も使用可能である。また、前記（７）充填剤を、エポキシ樹脂やシランカップリング剤等でグラフト化変性させたのち使用することも可能である。

本発明で用いる充填剤の最大粒径はレーザー回折法で $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以下である。充填剤の最大粒子径値が上記範囲であれば、液晶セル製造時のセルギャップの寸法安定性が一層
10 向上し好ましい。

前記充填剤は、充填剤成分を除く液晶シール剤組成物 100 重量部に対して、好ましくは $1\sim 40$ 重量部、より好ましくは $10\sim 30$ 重量部の量で用いられることが望ましい。充填剤の使用量が上記範囲内であれば、液晶シール剤組成物のガラス基板上への塗布安定性が良好であり、さらに、光硬化性
15 も良好となるためセルギャップ幅の寸法安定性が向上する。

<（８）その他の添加剤>

本発明では必要に応じて更に、熱ラジカル発生剤、シランカップリング剤等のカップリング剤、イオントラップ剤、イオン交換剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等の添加剤の使用が可能である。また、所望のセルギャップを確保するためスペーサー等を配合しても良い。
20

<液晶シール剤組成物の調製方法>

本発明の液晶シール剤組成物の調製方法には特に限定はなく、上記各成分を常法により混合して得ることができる。混合には、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、２軸押出機、ボールミル混練機等のすでに公知の混練機械を
25 介して行って良く、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充

填され、貯蔵、輸送されて良い。

＜液晶シール剤組成物の特性＞

本発明の液晶シール剤組成物は、光及び熱併用硬化性樹脂組成物であって、
1000～3000 mJ の光を照射して硬化させたときの100 μm厚硬化
5 体の、昇温速度5℃/分、引張りモードによる周波数10 Hz の動的粘弾性測定から求めたガラス転移温度（T_g）が70～120℃であることが好ましい。光照射後の硬化体の動的粘弾性から求めたガラス転移温度（T_g）が上記範囲であると、光硬化後のセルギャップ形成特性、ガラス基板の合わせずれが抑制されるので好ましい。

10 光照射による硬化体形成方法の好ましい態様の例を以下に示す。光照射による積算光量の測定方法としては、紫外線照射による硬化体を形成させる場合には300～390 nmの測定波長範囲を有し、ピーク感度波長が354 nmの紫外線積算光量計を使用する。紫外線照射装置として、紫外線照射照度100 mW/cm²（365 nm）のメタルハライドランプを用い、100
15 0～3000 mJ の積算光量で硬化させた場合の硬化体を使用する。

硬化体の動的粘弾性測定には、東洋精機製作所製「レオグラフソリッドL-1R」を使用し、10 Hz の周波数で、5℃/分の等速昇温で引張りモードによる動的粘弾性測定を行うことにより、損失正接（Tan δ）のピーク
トップ温度をガラス転移温度（T_g）として算出する。

20 また、本発明の液晶シール剤組成物を110～140℃で1時間、熱硬化させたときの100 μm厚硬化体1 gを、メタノールにより3時間ソックスレー抽出したゲル分率が75重量%以上であることが望ましい。熱硬化後の硬化体のゲル分率が上記範囲であると、配線部の遮光エリアに対する硬化性が良好であり、遮光エリア付近の液晶表示セルの表示特性が良好となり好ま
25 しい。

硬化体のゲル分率の測定には、 $110^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ で1時間、熱硬化させた $100\mu\text{m}$ 厚硬化体 1g を用い、ソックスレー抽出法により、抽出溶媒としてメタノール 100g を使用して、3時間還流抽出後、硬化体を 105°C 、3時間乾燥させ抽出前後の硬化体の重量変化により次式に従って、硬化体の

5 ゲル分率を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{熱硬化後の硬化体のゲル分率 (\%)} = \\ & (\text{メタノール抽出、乾燥後の硬化体重量}) / (\text{メタノール抽出前の硬化体重量}) \\ & \times 100 \end{aligned}$$

液晶シール剤組成物の硬化前の粘度は特に限定されないが、E型粘度計に

10 よる 25°C 粘度が $30\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲が好ましく、 $100\sim 500\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲がより好ましい。

<液晶シール剤組成物の物性>

またE型粘度計のローター番号を同一とする、例えば、毎分10回転のズリ速度から求められた 5rpm 粘度値と毎分1回転のズリ速度から求めた 0.5rpm 粘度値との比(0.5rpm 粘度値/ 5rpm 粘度値)であらわされるチクソ指数には、特に制約は無いが、好ましくは $1\sim 5$ の範囲であることが望ましい。

15

<液晶表示パネルおよびその製造方法>

本発明の液晶表示パネルは、前述のようにして得られた液晶シール剤組成物を用いて、液晶滴下工法により製造される。具体的な製造方法の一例を以下に説明する。

20

予め設定したギャップ幅のスペーサーを本発明の液晶シール剤組成物に混合する。さらに対になる液晶セル用ガラス基板を用い、一方の液晶セル用ガラス基板上に該液晶シール剤組成物をディスペンサーにて枠型に塗布する。

25 貼り合わせ後のパネル内部容量に相当する液晶材料をその枠内に精密に滴下

する。他方のガラスを対向させ、加圧下で紫外線を1000～18000mJの量を照射してガラス基板を貼り合わせる。さらにその後、無加圧のまま110～140℃の温度で1時間加熱して十分に硬化させ液晶表示パネルを形成する。

5 用いられる液晶セル用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げられる。前記した基板群では当然のこととして酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工されてなるいわゆる液晶セル構成用ガラス基板又は同プラスチック基板が用いられる。

10 液晶セル用基板に液晶シール剤組成物を塗布する方法には特に限定はなく、例えば、スクリーン印刷塗布方法又はディスペンサー塗布方法などで行って良い。

液晶材料にも制約は無く、例えばネマチック液晶が好適である。

本発明の液晶表示パネルを適用することが可能な液晶表示素子としては、
15 例えば、エム シャット (M S c h a d t) とダブリユ ヘルフリッヒ (W H e l f r i c h) らが提唱したTN型 (T w i s t e d N e m a t i c) の液晶素子あるいはSTN型 (S u p e r T w i s t e d N e m a t i c) の液晶素子、又は、クラーク (N A C l a r k) とラガウェル (S T L a g e r w a l l) により提唱された強誘電型液晶素子、また薄膜トラン
20 ジスター (T F T) を各画素に設けた液晶表示素子等が好ましい例として挙げられる。

発明の効果

本発明によれば、液晶滴下工法に適用可能で、特に、第一段階の光硬化後
25 の硬化物特性に優れ、セルギャップ形成後のセルギャップが安定で、第二段

階の熱硬化工程の際に液晶への汚染が抑制され、しかも遮光エリアの硬化性に優れ、かつ接着信頼性に優れた、光及び熱併用硬化性液晶シール剤組成物を提供することが可能となった。

また、本発明によれば、該液晶シール剤組成物を用いて、表示特性、特に
5 配線部の遮光エリアに関わる液晶表示特性に優れた液晶表示パネルを提供することが可能となった。

実施例

以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明するが本発明はこれに限
10 定されるものではない。なお、例中に記載の%、部はそれぞれ重量%、重量部を意味する。

<使用原材料等>

(1) 環球法による軟化点温度が40℃以上の固形エポキシ樹脂

前記成分(1)の固形エポキシ樹脂として、オークレゾールノボラック型
15 固形エポキシ樹脂である日本化薬社製品・商品名「EOCN-1020-75」(乾球法による軟化点温度;75℃、GPCによる数平均分子量;1100)を使用した。

また、その他のエポキシ樹脂として、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂である大日本インキ化学工業社製品・商品名「エピクロン830S」を使
20 用した。

(2) アクリル酸エステルモノマー及び/又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマー

前記成分(2)のアクリル酸エステルモノマー及び/又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーとして、ペンタエリスリトール
25 トリアクリレートである大阪有機化学工業社製・商品名「ビスコート#30

0」(s p 値 11.1、数平均分子量；298)、及び、ペンタエリスリトールテトラアクリレートである大阪有機化学工業社製・商品名「ビスコート#400」(s p 値 12.1、数平均分子量；352)を、トルエン及び超純水を用いた、希釈、洗浄方法を3回繰り返して、高純度化処理して使用した。

- 5 (3) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマー及びこれらと共重合可能なラジカル共重合性モノマーを共重合させて得られる軟化点温度が50℃～120℃である熱可塑性ポリマー

前記成分(3)の熱可塑性ポリマーとして、合成例1に従って合成した熱可塑性ポリマーを使用した。

- 10 また、前記熱可塑性ポリマーの条件を満たさないその他の熱可塑性ポリマーとして、合成例2に従って合成した熱可塑性ポリマーを使用した。

合成例1

前記成分(3)の熱可塑性ポリマーの合成

- 攪拌機、窒素導入管、温度計、還流冷却管を備えた1000mlの四つ口
15 フラスコにイオン交換水400g、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム1.0gを仕込み65℃まで昇温した。過硫酸カリウム0.4gを添加した後、次いでホモジナイザーで乳化したt-ブチルメルカプタン1.2g、n-ブチルアクリレート156g、ジビニルベンゼン4.0g、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム3.0g、イオン交換
20 水200gからなる混合溶液を4時間で連続滴下した。滴下後2時間反応を継続させた後、メチルメタクリレート232gを一括で添加した後、1時間反応を継続させ、次いでアクリル酸8gを1時間で連続添加した。65℃一定で2時間反応を継続させた後冷却した。水酸化カリウムにてpH=7に中和して固形分40.6重量%のエマルジョン溶液を得た。このエマルジョン
25 溶液の1,000gを噴霧乾燥器にかけて、0.1%以下の水分含有量から

なる高軟化点粒子約 400 g を得た。得られた高軟化点粒子の軟化点温度は 80℃であった。なお、該高軟化点粒子を N-4 コールターカウンターにて粒子径を測定した結果、平均粒径は 180 nm であった。

合成例 2

5 その他の熱可塑性ポリマーの合成

攪拌機、窒素導入管、温度計、還流冷却管を備えた 1000 ml の四つ口フラスコにイオン交換水 400 g、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 1.0 g を仕込み 65℃まで昇温した。過硫酸カリウム 0.4 g を添加した後、次いでホモジナイザーで乳化した t-ドデシルメルカプタン 1.2 g、n-ブチルアクリレート 156 g、ジビニルベンゼン 4.0 g、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 3.0 g、イオン交換水 200 g からなる混合溶液を 4 時間で連続滴下した。滴下後、2 時間反応を継続させた後、メチルメタクリレート 142 g、n-ブチルアクリレート 90 g を一括で添加した後 1 時間反応を継続させた。次いでアクリル酸 8 g
10 を 1 時間で連続添加し、65℃一定で 2 時間反応を継続させた後、冷却した。水酸化カリウムにて pH=7 に中和して固形分 40.8 質量%のエマルジョン溶液を得た。

このエマルジョン溶液 1,000 g を噴霧乾燥器にかけて、0.1%以下の水分含有量からなる熱可塑性ポリマー約 400 g 得た。得られた微粒子の
20 軟化点温度は 40℃であった。

なお、この熱可塑性ポリマーを N-4 コールターカウンターにて粒子径を測定した結果、平均粒径は 250 nm であった。

(4) 光ラジカル重合開始剤

光ラジカル重合開始剤として、1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニル
25 ルーケトンであるチバスペシャリティ・ケミカルズ社製・商品名「イルガキ

「キュア 184」を使用した。

(5) 潜在性エポキシ硬化剤

潜在性エポキシ硬化剤として、1, 3-ビス (ヒドラジノカルボエチル) -5-イソプロピルヒダントインである、味の素社製・商品名「アミキュア VDH-J」、及び、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンである、四国化成社製・商品名「キュアゾール 2E4MZ-A」を使用した。

(6) エポキシ樹脂と、1分子内に少なくとも1つのアクリロイル基又はメタクリロイル基と少なくとも1つのカルボキシル基とを併せ持った化合物

10 とを反応させて得られる部分エステル化エポキシ樹脂

部分エステル化エポキシ樹脂としては、以下の合成例 3 及び合成例 4 によって合成された部分エステル化樹脂を使用した。

合成例 3

部分エステル化エポキシ樹脂の合成①

15 攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 500 ml の四つ口フラスコにビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (東都化成社製・商品名「エポトート YDF-8170C」) を 160 g、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸 (新中村化学工業社製・商品名「NKエステル SA」) を 115 g、トリエタノールアミン 0.2 g を混合し、乾燥エア気流下、110℃、5 時間加熱
20 攪拌してメタクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂を得た。得られた材料を超純水にて 3 回洗浄処理を繰り返した。

合成例 4

部分エステル化エポキシ樹脂の合成②

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 500 ml の四つ口フラス
25 コにビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (東都化成社製・商品名「エポトート

YDF-8170C」)を160g、メタクリル酸43g、トリエタノールアミン0.2gを混合し、乾燥エア気流下、110℃、5時間加熱攪拌してメタクリロイル基含有部分エステル化エポキシ樹脂を得た。得られた材料を超純水にて3回洗浄処理を繰り返した。

5 (7) 充填剤

充填剤として、超高純度シリカ：「アドマテックス社製・商品名SO-E1」(平均粒径0.3μm)を使用した。

(8) 添加剤

添加剤として、シランカップリングを使用した。γ-グリシドキシトリメ
10 トキシシラン(信越化学工業社製・「商品名KBM403」)を選定使用した。

 <試験方法>

((粘度安定性))

液晶シール剤組成物100部をポリエチレン製容器に入れ、密封したのち、密封時の25℃粘度値を100とし-10℃/30日経過後の同粘度値の変
15 化率で表す。10%未満の変化率であった場合に貯蔵安定性が良好の意味で記号Aで、また10~50%の変化率であった場合を貯蔵安定性がやや問題の意味で記号Bで、50%を超える変化があった場合を貯蔵安定性不良の意味で記号Cで例中に記載した。

((光硬化後の硬化体ガラス転移温度(T_g)測定))

20 液晶シール剤組成物を120μm厚に塗布し、東芝製紫外線照射装置を使用し、100mW/cm²の紫外線照射照度で2000mJの照射エネルギーで硬化させ100μm厚の硬化体を形成させた。光源にはメタルハライドランプを使用し、積算光量の測定には300nm~390nmの測定波長範囲を有し、ピーク感度波長が354nmの紫外線積算光量計(トプコン社・「U
25 VR-T35」)を使用した。

硬化体の動的粘弾性測定には、東洋精機製作所製「レオグラフソリッドL-1 R」を使用し、10 Hzの周波数で、5℃/分の等速昇温測定を行うことにより、損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークトップ温度をガラス転移温度（ T_g ）として算出した。

5 （（熱硬化後の硬化体ゲル分率測定））

液晶シール剤組成物を、約120 μm 厚に塗布し、オープンにて窒素雰囲気中120℃、60分加熱処理し、得られた100 μm 厚の熱硬化後の硬化体1.0 gをソックスレーによる抽出法により、抽出溶媒としてメタノール100 gを使用して、3時間還流抽出後、抽出後の硬化体を105℃、3時間乾燥させ抽出前後の硬化体の重量変化により次式に従って熱硬化後の硬化体のゲル分率を算出した。

熱硬化後の硬化体ゲル分率（％）＝

（メタノール抽出、乾燥後の硬化体重量）／（メタノール抽出前の硬化体重量）
× 100

15 （（セルギャップ寸法安定性テスト））

液晶シール剤組成物50 gにスペーサーとして5 μm のガラスファイバー1 gを添加し混合攪拌を行った。このスペーサーを混合した液晶シール剤組成物を100 mm×100 mmのガラス基板上に塗布し、対向ガラス基板を貼り合わせ、荷重をかけて東芝製紫外線照射装置を使用し、100 mW/cm²の紫外線照射照度で2000 mJの照射エネルギーで光硬化を行い、さらに、その後荷重を開放し70℃で1時間加熱処理を行った後のセルギャップ、及び、パネルの合わせずれ具合を顕微鏡で観察した。

セルギャップが5 μm で保持されており、且つ、パネルの合わせずれが起っていないものをセルギャップの寸法安定性が良好であるものとし記号Aで、
25 セルギャップが5 μm を超えパネルの合わせずれが起っているものを、記号

Bで例中に記載した。

((光硬化後の液晶シール剤組成物接着強度測定テスト))

- 5 $5\text{ }\mu\text{m}$ のガラスファイバーを添加した液晶シール剤組成物を、 $25\text{ mm}\times 45\text{ mm}$ 厚さ 5 mm の無アルカリガラス上に直径 1 mm の円状にスクリーン印刷し、対となる同様のガラスを十字に貼り合わせて、荷重をかけながら東芝製紫外線照射装置を使用し、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線照射照度で 2000 mJ の照射エネルギーで光硬化を行い光硬化のみの試験片を作成した。得られた試験片の平面引張り強度を測定した。

((光及び熱併用硬化後の液晶シール剤組成物接着強度測定テスト))

- 10 上記、光硬化後の接着試験片をオープンにて窒素雰囲気中 120°C 、 60 分加熱処理し、得られた試験片を引っ張り試験機（モデル 210 ；インテスコ社製）を使用し、引っ張り速度 $2\text{ mm}/\text{分}$ で平面引張り強度を測定した。

((液晶表示パネル表示特性テスト))

- 15 透明電極及び、配向膜を付した $40\text{ mm}\times 45\text{ mm}$ ガラス基板（EHC社製、RT-DM88PIN）上に、 $5\text{ }\mu\text{m}$ のガラスファイバーを1重量部添加した液晶シール剤組成物を、ディスペンサー（ショットマスター；武蔵エンジニアリング社製）にて 0.5 mm の線幅、 $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚みで $35\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ の枠型に描画し、貼り合わせ後のパネル内容量に相当する液晶材料（MLC-11900-000；メルク社製）を、ディスペンサーを使用し枠内に精密に滴下し、さらに対となるガラス基板を減圧下で貼り合わせ、荷重をかけ固定した後、東芝製紫外線照射装置を使用し、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線照射照度で 2000 mJ の照射エネルギーで光硬化を行い、さらに窒素雰囲気下で、 120°C 、 60 分加熱処理した後、両面に偏光フィルムを貼り付けた。

- 25 その液晶パネルを、直流電源装置を用い 5 V の印加電圧で駆動させた際の

液晶シール剤近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かでパネル表示特性の評価判定を行った。該判定方法は、シール際まで液晶表示機能が発揮出来ている場合を表示特性が良好であるとして記号Aで、シール際の近傍の1 mm以内が正常に液晶表示されない場合をやや表示特性が劣るとして記号Bで、またシール際の近傍1. 1 mmを超えて表示機能の異常を見た場合を表示特性が著しく劣るとして記号Cと表示した。

((液晶表示パネル遮光エリアの表示特性テスト))

透明電極及び、配向膜を付した40 mm×45 mmガラス基板(EHC社製、RT-DM88PIN)上に、5 μmのガラスファイバーを1重量%添加した液晶シール剤組成物を、ディスペンサー(ショットマスター; 武蔵エンジニアリング社製)にて0.5 mmの線幅で35 mm×40 mmの枠型に描画し、貼り合わせ後のパネル内容量に相当する液晶材料(MLC-11900-000: メルク社製)をディスペンサーを使用し枠内に精密に滴下し、さらに対となるガラス基板を減圧下で貼り合わせ、荷重をかけ固定した後、上基板のシール部分をアルミテープで、UV光が直接あたらないようにシール上部分に被覆を行い、前記液晶表示パネル表示特性テストと同様な方法で光硬化、及び、熱硬化を行い、遮光エリアを付した液晶表示パネルを作成し、前記と同様に液晶表示パネルのシール際の表示機能の観察を行った。判定方法は、シール際まで液晶表示機能が発揮出来ている場合を表示特性が良好であるとして記号Aで、シール際の近傍の1 mm以内が正常に液晶表示されない場合をやや表示特性が劣るとして記号Bで、またシール際の近傍1. 1 mmを超えて表示機能の異常を見た場合を表示特性が著しく劣るとして記号Cと表示した。

実施例1

25 固形エポキシ樹脂としてオークレゾールノボラックエポキシ樹脂(EOC

N-1020-75 日本化薬社製) 15部をペンタエリスリトールトリアクリレート (ビスコートV#300 大阪有機化学工業社製) 20部に加熱溶解させて均一溶液とし、さらに、熱可塑性ポリマーとして合成例1の熱可塑性ポリマーを15部、光ラジカル開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル (イルガキュア184 チバスペシャティケミカル製) 2部、潜在性エポキシ硬化剤として、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン (アミキュアVDH-J 味の素社製) 6部、及び、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル(1')]-エチル-s-トリアジン (キュアゾール2E4 MZ-A 四国化成製) 1部、部分エステル化エポキシ樹脂として合成例3を20部、充填剤として超高純度シリカ (SO-E1 アドマテックス社製) 20部、添加剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1部を加え、ミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶シール剤組成物 (P1) を得た。

なお、液晶シール剤組成物 (P1) は、E型粘度計による25℃初期粘度が300 Pa・sであった。液晶シール剤組成物 (P1) の粘度安定性、光硬化後の硬化体ガラス転移温度測定結果、熱硬化後の硬化体ゲル分率測定結果、セルギャップ寸法安定性テスト、光硬化後の接着強度測定テスト、光及び熱硬化後の接着強度テスト、液晶表示パネル表示特性テストの測定結果はそれぞれ第2表に示した。

実施例2～4

第1表の処方に従って配合し、実施例1と同様にして、液晶シール剤組成物P2～P4を製造し、実施例1と同様に評価した。結果を第2表に示す。

比較例1

使用したエポキシ樹脂が本発明の範囲外の液状エポキシ樹脂であること以外は実施例 1 と同様にして、液晶シール剤組成物（C 1）を製造し、実施例 1 と同様に評価した。結果を第 2 表に示す。

比較例 2

- 5 熱可塑性ポリマーを使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、液晶シール剤組成物（C 2）を製造し、実施例 1 と同様に評価した。結果を第 2 表に示す。

比較例 3

- 10 熱可塑性ポリマーとして、本発明の範囲外の軟化点温度を有する合成例 2 の熱可塑性ポリマーを 1 5 部使用した以外は、実施例 1 と同様にして液晶シール剤組成物（C 3）を得た。得られた液晶シール剤組成物は粘度安定性が 5 0 % を越える変化量であり、粘度安定性が劣った。

第1表

組成物		実施例				比較例		
		P1	P2	P3	P4	G1	G2	G3
①エポキシ樹脂	固形エポキシ樹脂 EOCN-1020-75	15	15	20	15	—	15	15
	その他エポキシ樹脂 エピクロン 830S	—	—	—	—	15	—	—
②アクリル酸エステル及び／又はメ タクリル酸エステルあるいはこれらの オリゴマー	ビスコート#300	20	—	20	20	20	20	20
	ビスコート#400	—	20	—	—	—	—	—
③熱可塑性ポリマー	合成例1	15	15	15	15	15	—	—
	合成例2	—	—	—	—	—	—	15
④光ラジカル開始剤	イルガキュア 184	2	2	2	2	2	2	2
⑤潜在性エポキシ硬化剤	アミキュア VDH-J	6	6	6	6	6	6	6
	キュアゾール 2E4MZ-A	1	1	1	1	1	1	1
⑥部分エステル化エポキシ樹脂	合成例3	20	20	10	—	20	20	20
	合成例4	—	—	—	20	—	—	—
⑦充填剤	SO-E1	20	20	25	20	20	35	20
添加剤	KBM403	1	1	1	1	1	1	1
成分②100重量部に対する成分①の使用量		75	75	75	75	0	75	75

①エポキシ樹脂;

- ・固形エポキシ樹脂;EOCN-1020-75(日本化薬社製、O-クレゾールノボラック固形エポキシ樹脂、軟化点温度;75°C、数平均分子量;1100)、
- ・その他エポキシ樹脂;エピクロン 830S(大日本インキ化学工業社製);ビスフェノールF液状エポキシ樹脂(液状、数平均分子量;350)

②アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルあるいはこれらのオリゴマー

- ・ビスコート#300(大阪有機化学工業社製);ペンタエリスリトールトリアクリレート(分子量;298、SP値;11.1)
- ・ビスコート#400(大阪有機化学工業社製);ペンタエリスリトールテトラアクリレート(分子量;352、SP値;12.1)

③熱可塑性ポリマー

- ・合成例1(軟化点温度;80°C、粒子径0.18 μ m)
- ・合成例2(軟化点温度;40°C、粒子径0.25 μ m)

④光ラジカル開始剤

- ・イルガキュア 184;1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン

⑤潜在性エポキシ硬化剤

- ・アミキュア VDH-J(味の素ファインテクノ社製);1,3-ビス(ヒドラノエチルカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(融点;120°C)
- ・キュアゾール 2E4MZ-A(四国化成社製);2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン(融点;215~225°C)

⑥部分エステル化樹脂

- ・合成例3;ビスフェノールF型エポキシ樹脂の2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸による部分エステル化樹脂
- ・合成例4;ビスフェノールF型エポキシ樹脂のメタクリル酸による部分エステル化樹脂

⑦充填剤

- ・SO-E1(アドマテックス社製); 超高純度シリカ
添加剤
- ・KBM403(信越化学工業社製); γ -グリシドキシプロピルトリメチキシラン

第2表

液晶シール剤組成物試験結果

試験項目 例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
液晶シール剤組成物	P1	P2	P3	P4	C1	C2	C3
粘度安定性	A	A	A	A	A	A	C
光硬化後の硬化体ガラス 転移温度(°C)	86	88	86	83	55	59	-
熱硬化後の硬化体ゲル分 率(%)	82	81	78	81	78	55	-
セルギャップ寸法安定性テ スト	A	A	A	A	B	B	-
光硬化後の接着強度測定 (MPa)	5.1	3.1	4.0	4.2	4.8	0.1	-
光及び熱硬化後の接着強 度(MPa)	20.2	17.5	19.0	17.8	16.0	1.2	-
液晶表示パネル表示特性 テスト	A	A	A	A	B	C	-
液晶表示パネル遮光エリ アの表示特性テスト	A	A	A	A	B	C	-

第2表の結果から明らかなように、本発明の液晶シール剤組成物は、粘度安定性が良好であり、また、光硬化後の硬化体のガラス転移温度及び熱硬化後の硬化体のゲル分率が高いため、光硬化後のセルギャップ寸法安定性、光硬化後の接着特性、光及び熱併用硬化後の接着特性、及び、液晶表示パネル表示特性、遮光エリアの表示特性に優れることが確認された。

一方、比較例1はエポキシ樹脂成分が本発明範囲外の液状エポキシ樹脂を使用しているため、光硬化後の硬化体T_gが低く、その結果、光硬化後のセルギャップ寸法安定性、液晶表示パネルの表示特性が劣っている。比較例2は熱可塑性ポリマーを使用しなかった例であり、光硬化後の硬化体T_g及び熱硬化体ゲル分率が低く、その結果、光硬化後の接着強度、光及び熱硬化後の接着強度、光硬化後のセルギャップ寸法安定性、液晶表示パネルの表示特性が劣っている。

請 求 の 範 囲

1. (1) 環球法による軟化点温度が40℃以上の固形エポキシ樹脂と、
(2) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマ
5 ーあるいはこれらのオリゴマーと、
(3) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマ
ー、及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させて得られる、環球法に
よる軟化点温度が50～120℃である熱可塑性ポリマーと、
(4) 光ラジカル重合開始剤と、
10 (5) 潜在性エポキシ硬化剤とを
含む1液型の光及び熱併用硬化性樹脂組成物であることを特徴とする液晶シ
ール剤組成物。
2. さらに、
15 (6) エポキシ樹脂と、1分子内に少なくとも一つのメタクリロイル基又は
アクリロイル基と少なくとも一つのカルボキシル基とを併せ持った化合物と
を反応させて得られる部分エステル化エポキシ樹脂
を含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の液晶シール剤組成物。
- 20 3. 前記(1)固形エポキシ樹脂の数平均分子量が500～2000の
範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の液晶シ
ール剤組成物。
4. 前記(1)固形エポキシ樹脂が、液晶シール剤組成物100重量部
25 中に5～40重量部の量で含有されていることを特徴とする請求の範囲第1

項～第3項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

5. 前記(2) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーの数平均分子量が250～2000の範囲にあり、かつ、これらのF e d o r sの理論溶解度パラメータ(s_p 値)が10.0～13.0 (cal/cm³)^{1/2}の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

6. 前記(1) 固形エポキシ樹脂が、(2) アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマー100重量部に対して、20重量部以上200重量部未満の量で含有されていることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

7. 前記(3) 熱可塑性ポリマーの平均粒径が0.05～5 μ mであることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

8. 前記(3) 熱可塑性ポリマーが、コアシェル構造を有する略球状粒子であり、かつ、前記コアシェル構造を形成するコア層がアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマー及びこれらと共重合可能なモノマーを共重合させて得られるエラストマーからなることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

9. 前記(3) 熱可塑性ポリマーが、液晶シール剤組成物100重量部

中に 2 ～ 40 重量部の量で含有されていることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 8 項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

10. 前記 (5) 潜在性エポキシ硬化剤が、アミン系潜在性硬化剤であ
5 って、かつ、その融点または環球法による軟化点温度が 100℃以上である
ことを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 9 項のいずれかに記載の液晶シール
剤組成物。

11. 前記 (1) 固形エポキシ樹脂と、(2) アクリル酸エステルモノマ
10 ー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーあるいはこれらのオリゴマーと
が合計で、前記 (6) 部分エステル化エポキシ樹脂 100 重量部に対して、
160～800 重量部の量で含有されていることを特徴とする請求の範囲第
1 項～第 10 項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

15 12. (a) 1000～3000 mJ の光を照射して硬化させたときの
ガラス転移温度 (T_g) (100 μm 厚硬化体を使用し、昇温速度 5℃/分、
周波数 10 Hz の引張りモードによる動的粘弾性から求めた) が 70～12
0℃であって、

(b) 110～140℃で 1 時間、熱硬化させたときの硬化体のゲル分率 (1
20 00 μm 厚硬化体 1 g を使用し、メタノールにより 3 時間ソックスレー抽出
して求めた) が 75 重量%以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～
第 11 項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

13. 液晶滴下工法において、請求の範囲第 1 項～第 12 項のいずれか
25 に記載の液晶シール剤組成物を用いて、光硬化を行った後、熱硬化を行うこ

とを特徴とする液晶表示パネルの製造方法。

1 4. 請求の範囲第 1 3 項に記載された液晶表示パネルの製造方法によって製造されたことを特徴とする液晶表示パネル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02F1/1339, C08G59/17, C08G59/40, C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02F1/1339, C08G59/17, C08G59/40, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-295087 A (Kyoritsu Kagaku Sangyo Kabushiki Kaisha), 09 November, 1993 (09.11.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-14
A	EP 730188 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 04 September, 1996 (04.09.96), Full text; all drawings & US 5898041 A & JP 9-5759 A	1-14
A	JP 2001-83531 A (Kabushiki Kaisha Advanced Display), 30 March, 2001 (30.03.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2003 (17.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11973

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-88228 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 March, 2002 (27.03.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02F1/1339, C08G59/17, C08G59/40, C09K3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02F1/1339, C08G59/17, C08G59/40, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-295087 A (協立化学産業株式会社) 1993. 11. 09 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
A	EP 730188 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 1996. 09. 04, 全文, 全図 & US 5898041 A & JP 9-5759 A	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17. 10. 03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 山口 裕之

2X

2913

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-83531 A (株式会社アドバンスト・ディスプレイ) 2001.03.30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
A	J P 2002-88228 A (三井化学株式会社) 2002.03.27 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14